

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-316456

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

---

(51)Int.Cl. G03F 7/027

C08F299/02

C09D 1/00

C09D171/00

G03F 7/40

H01J 11/02

---

(21)Application number : 11-033933 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.02.1999 (72)Inventor : ARAI JUNICHI  
AKIMOTO YASUMASA

---

(30)Priority

Priority number : 10 35180 Priority date : 17.02.1998 Priority country : JP

---

(54) SOLVENT-FREE TYPE PHOTSENSITIVE CALCINATION PASTE  
COMPOSITION, SOLVENT TYPE PHOTSENSITIVE CALCINATION PASTE  
COMPOSITION AND STRUCTURAL BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide solvent-free type photosensitive calcination paste or solvent- type photosensitive calcination paste for forming an inorganic structure such as insulator, a dielectric material, a resistor and a conductor and to provide a paste composition which can be formed into a pattern good in smoothness and high precision and good in workability.

SOLUTION: This solvent-free type photosensitive calcination paste composition consists essentially of an inorganic powder, a photosensitive monomer and a photopolymerizing initiator. The photosensitive monomer has an ethylene oxide structure or a propylene oxide structure having acryloyl groups or methacryloyl groups and having 4 to 100 polymerization degree (n), and more preferably 10 to 30.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2001

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3428483

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) It is the photosensitive baking paste constituent of the non-solvent  
mold with which it has inorganic powder and (B) acryloyl radical, and a degree of  
polymerization (n) uses as a paste principal component 4-100, the photosensitive  
monomer that has the ethylene oxide structure of 10-30 more preferably, and (C)  
photopolymerization initiator.

[Claim 2] (A) It is the photosensitive baking paste constituent of the non-solvent  
mold with which it has an inorganic powder component and (B) acryloyl radical,  
and a degree of polymerization (n) uses as a principal component 4-100, the  
photosensitive monomer component that has the ethylene oxide structure of 10-  
30 more preferably, (C) photopolymerization initiator, and a with a (D) molecular  
weight of 1000 or less polyethylene glycol.

[Claim 3] The structure formed by carrying out exposure hardening and  
calcinating the hardened material after carrying out patterning of the  
photosensitive baking paste according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The photosensitive monomer component in a photosensitive baking  
paste according to claim 1 or 2 has an acryloyl radical, and polymerization

degree (n) is the photosensitive baking paste constituent of a non-solvent mold given in either 4-100, claim 1 that has the propylene oxide structure of 10-30 more preferably or claim 2.

[Claim 5] Claim 1 and the photosensitive monomer component in a photosensitive baking paste according to claim 2 or 4 have a methacryloyl radical, and a degree of polymerization (n) is the photosensitive baking paste constituent of a non-solvent mold given in either 4-100, claim 1 that has the ethylene oxide or propylene oxide structure of 10-30 more preferably, claim 2 or claim 4.

[Claim 6] A photosensitive baking paste constituent given in either claim 1 of the solvent mold which added the solvent to claim 1, claim 2, and the photosensitive baking paste according to claim 4 or 5, claim 2, claim 4 or claim 5.

[Claim 7] The solvent type according to claim 6 whose solvent removal process according [ the solvent addition in a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste ] to heat desiccation or reduced pressure is 0.01 - 30 weight section to the paste ingredient 100 weight sections other than a solvent in the unnecessary range of photosensitive baking paste.

[Claim 8] The structure formed by carrying out exposure hardening and calcinating the hardened material after carrying out patterning of a non-solvent type according to claim 4 or 5 of photosensitive baking paste.

[Claim 9] The structure formed by removing a solvent, carrying out exposure hardening and calcinating the hardened material after carrying out patterning of a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste.

[Claim 10] The structure formed by carrying out exposure hardening, without giving a solvent removal process, and calcinating the hardened material after carrying out patterning of a solvent type according to claim 7 of photosensitive baking paste.

[Claim 11] The structure formed by calcinating after carrying out exposure hardening after carrying out patterning of claim 1, claim 2, claim 4, or a non-solvent type according to claim 5 of photosensitive baking paste, and making a transferred object imprint the hardened material.

[Claim 12] The structure formed by calcinating after removing a solvent, carrying out exposure hardening after carrying out patterning of a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste, and making a transferred object imprint the hardened material.

[Claim 13] The structure formed by calcinating after carrying out exposure hardening and making a transferred object imprint the hardened material, without giving a solvent removal process after carrying out patterning of a solvent type according to claim 7 of photosensitive baking paste.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent of the non-solvent mold photosensitivity baking paste for forming the inorganic structure by baking, and a solvent mold photosensitivity baking paste. Furthermore, in manufacture of the circuit boards, such as electronic equipment, a chip capacitor, a display panel, etc., it is used for formation of the inorganic structures, such as an insulator which utilized the printing coating technique, a dielectric, a resistor, and a

conductor, in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in order to obtain the inorganic structures, such as an insulator, a dielectric, a resistor, and a conductor, the paste which mixed inorganic powder and an organic component is patternized on transferred objects, such as a substrate, using printing coating techniques, such as screen-stencil, and the method of calcinating the pattern is performed. As the formation approach of the structure, moreover, in addition to the approach of carrying out patterning of the direct structure by \*\* screen-stencil \*\* The approach except a concave after carrying out patterning by embedding a paste at the approach of shaving off the paste layer which carried out patterning on the transferred object, and the concave formed on \*\* transferred object, \*\* the approach of pressing with an intaglio the paste layer which carried out patterning on a transferred object, and carrying out patterning to a predetermined configuration, and \*\* -- there is the approach of imprinting the paste which carried out patterning beforehand, for example, the paste embedded at the intaglio, to up to a transferred object etc.

[0003] As such a conventional baking paste, the baking paste of nonphotosensitivity [ a solvent mold ] is mentioned in the first place. As an organic material of this paste, binder resin and a solvent are principal components. Moreover, an additive may be used if needed. As binder resin, as resin for ceramic formation, many polymers, such as acrylic resin and cellulose system resin, are used, and the object for \*\* of a carbitol system and Cellosolve Solvent is carried out as a solvent. In a solvent mold nonphotosensitivity baking paste, both this component exists, after resin has dissolved, it gives the fluidity as a paste into a solvent, transpires a solvent according to the heat desiccation process after printing coating, and binder resin binds between inorganic powder and between inorganic powder and substrates, and it forms a pattern.

[0004] There is a solvent mold photosensitivity paste which gave photosensitivity to the above-mentioned solvent mold paste as second baking paste. As an

organic material of this paste, the photosensitive monomer and the photopolymerization initiator are also contained as a principal component in addition to the binder resin of the amount of giant molecules, and a solvent. As the formation approach of the structure by this solvent mold photosensitivity baking paste, after making a solvent remove at a heat desiccation process or a reduced pressure process, at an optical exposure process, the polymerization of the photosensitive monomer is carried out and it is stiffened.

[0005] As third baking paste, the photosensitive baking paste of the non-solvent mold which used the binder resin of the amount of giant molecules, the photosensitive monomer, and the photopolymerization initiator is also devised as an organic material. This non-solvent mold photosensitivity baking paste can form a pattern instead of a heat desiccation process by carrying out the polymerization of the photosensitive monomer at an optical exposure process. The example 1 of JP,54-13591,A is given as an example of such a non-solvent mold photosensitivity baking paste. The paste of a non-solvent mold is a paste presentation which has not added the solvent, and is a paste without the need for a heat desiccation process. Solvents are coating and an organic solvent for printing, it is volatile with a solute and the liquid which does not react, and the boiling point says a thing 300 degrees C or less here.

[0006] When three sorts of baking pastes mentioned above are compared from productivity or a facility side, in a solvent mold nonphotosensitivity baking paste and a solvent mold photosensitivity baking paste, there is much heat desiccation process time amount occupied in [ all ] a process, and a heat desiccation process determines production speed in many cases. Furthermore, the tooth space which a long heat desiccation belt furnace takes is also required. On the other hand, in a non-solvent mold photosensitivity baking paste, the fixing time amount of a paste can be sharply shortened by exposure exposure, and the facility tooth space to a heat desiccation process is not needed. Since it is such, in recent years, from the baking paste containing a solvent, it is a non-solvent and shift to a photosensitive baking paste is desired.

[0007] However, depending on the formation approach of the structure, the solvent mold photosensitivity paste may be more advantageous than a non-solvent mold photosensitivity baking paste. It is the case where the paste of hypoviscosity is specifically required since the intaglio which forms a detailed pattern by screen-stencil, or embeds a paste is detailed when wettability with a transferred object or an intaglio wants to improve etc.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the trouble in the conventional non-solvent mold photosensitivity baking paste and a solvent mold photosensitivity baking paste is also pointed out. In the paste which used the photosensitive ingredient in the first place, the point which is easy to produce the defect at the time of baking is pointed out. Concretely, by baking, in case an organic material burns, peeling and the crack of a pattern arise. The unreacted photosensitive ingredient which remained at the time of an exposure process carries out the polymerization of this with the heat at the time of baking, it separates by contraction in that case, and it is thought that a crack arises.

[0009] Furthermore, in the case of a non-solvent mold photosensitivity baking paste, as an ingredient which gives the fluidity of a paste although it is a non-solvent therefore, it must depend on an organic material instead of a solvent. This organic material is a photosensitive ingredient and binder resin of the amount of giant molecules, and, unlike the paste of a solvent mold in which a solvent carries out heating evapotranspiration, an organic material required to give a fluidity remains as a pattern as it is. Therefore, as compared with a solvent mold, it is also considered to be the cause of drawing peeling at the time of baking, and a crack that many organic material remains in a pattern.

[0010] It is a problem about the fluidity of the second paste. In a non-solvent mold photosensitivity baking paste, viscosity and a fluidity required in order [ which was mentioned above ] to carry out printing coating of the paste must be depended on a photosensitive ingredient and the organic material of binder resin like. At this time, each binder resin of the conventional paste is the polymer of the

amount of macromolecules, and the thing of the shape of a with a molecular weight of 100,000 or more solid-state is used. For this reason, the dissolution to the paste of binder resin and distribution are difficult, and paste viscosity becomes high. Consequently, the fluidity of a paste was low, when carrying out pattern formation by screen-stencil etc., pattern width of face of hundreds of micrometers of the imprint width of face to a transferred object was a limitation at most, and the imprint with a pattern width of face of 100 micrometers or less was difficult. Moreover, even when carrying out coating the whole surface on hundreds of micrometers a pattern or a transferred object, the problem of workability, such as that there is a trouble that the leveling nature of a pattern is missing because the fluidity of a paste is low, and getting a paste blocked in the mesh of the screen version further, is also pointed out.

[0011] Moreover, in the solvent mold photosensitivity baking paste, the binder resin which is the polymer of the amount of giant molecules drew hyperviscosity-ization of a paste, and has barred the embedding to a detailed concave etc. similarly.

[0012] This invention improves an above-mentioned trouble, and in formation of the inorganic structures, such as printing coating techniques, such as screen-stencil, and an insulator which utilized the other structure formation approaches, a dielectric, a resistor, a conductor, formation of good smooth nature and a high definition pattern is possible, and it aims at offer of the non-solvent mold photosensitivity baking paste which improves workability further, and a solvent mold photosensitivity baking paste.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, let the non-solvent mold photosensitivity baking paste of the 1st of invention of this invention be the paste constituent with which it has (A) inorganic powder and (B) acryloyl radical, and a degree of polymerization (n) uses as a paste principal component 4-100, the photosensitive monomer that has the ethylene oxide structure of 10-30 more preferably, and (C) photopolymerization initiator.

[0014] Moreover, let the non-solvent mold photosensitivity baking paste of the 2nd of invention of this invention be the photosensitive baking paste constituent of the non-solvent mold with which it has (A) inorganic powder and (B) acryloyl radical, and a degree of polymerization (n) uses as a principal component 4-100, the photosensitive monomer component that has the ethylene oxide structure of 10-30 more preferably, (C) photopolymerization initiator, and a with a (D) molecular weight of 1000 or less polyethylene glycol.

[0015] Moreover, invention of the 3rd of this invention is the structure formed by carrying out exposure hardening and calcinating the hardened material, after carrying out patterning of the photosensitive baking paste according to claim 1 or 2.

[0016] Moreover, the photosensitive monomer component in a photosensitive baking paste according to claim 1 or 2 has an acryloyl radical, and polymerization degree (n) uses invention of the 4th of this invention as 4-100, and the photosensitive baking paste constituent of the non-solvent mold which has the propylene oxide structure of 10-30 more preferably.

[0017] Moreover, claim 1 and the photosensitive monomer component in a photosensitive baking paste according to claim 2 or 4 have a methacryloyl radical, and a degree of polymerization (n) uses invention of the 5th of this invention as 4-100, and the photosensitive baking paste constituent of the non-solvent mold which has the ethylene oxide or propylene oxide structure of 10-30 more preferably.

[0018] Moreover, invention of the 6th of this invention is taken as the photosensitive baking paste constituent of the solvent mold which added the solvent to claim 1, claim 2, and the photosensitive baking paste according to claim 4 or 5.

[0019] Moreover, the solvent addition in a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste considers invention of the 7th of this invention as the photosensitive baking paste of the solvent mold which the solvent removal process by heat desiccation or reduced pressure is the unnecessary range, and

is 0.01 - 30 weight section to the paste ingredient 100 weight sections other than a solvent.

[0020] Moreover, invention of the 8th of this invention is the structure formed by carrying out exposure hardening and calcinating the hardened material, after carrying out patterning of claim 4 and a non-solvent type according to claim 5 of photosensitive baking paste.

[0021] Moreover, invention of the 9th of this invention is the structure formed by removing a solvent, carrying out exposure hardening and calcinating the hardened material, after carrying out patterning of a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste.

[0022] Moreover, invention of the 10th of this invention is the structure formed by carrying out exposure hardening, without giving a solvent removal process, and calcinating the hardened material, after carrying out patterning of a solvent type according to claim 7 of photosensitive baking paste.

[0023] Moreover, invention of the 11th of this invention is the structure formed by calcinating after carrying out exposure hardening after carrying out patterning of claim 1, claim 2, claim 4, or a non-solvent type according to claim 5 of photosensitive baking paste, and making a transferred object imprint the hardened material.

[0024] Moreover, invention of the 12th of this invention is the structure formed by calcinating after removing a solvent, carrying out exposure hardening after carrying out patterning of a solvent type according to claim 6 of photosensitive baking paste, and making a transferred object imprint the hardened material.

[0025] Moreover, invention of the 13th of this invention is the structure formed by calcinating after carrying out exposure hardening and making a transferred object imprint the hardened material, without giving a solvent removal process after carrying out patterning of a solvent type according to claim 7 of photosensitive baking paste.

[0026]

[Embodiment of the Invention] The photosensitive monomer used for this

invention is a compound which runs a radical polymerization reaction according to an operation of a photopolymerization initiator, it has an acryloyl radical or a methacryloyl radical in intramolecular, and degrees of polymerization (n) are 4-100, and the compound that has the ethylene oxide structure or propylene oxide structure of 10-30 more preferably. According to an optical exposure and an operation of a photopolymerization initiator, the reaction radical of the above [ a radical polymerization reaction ] carries out a polymerization, and forms a polymer. In case a radical polymerization reaction advances by an optical exposure or thermal polymerization, such ethylene oxide structure or propylene oxide structure eases contraction, and combustion of the organic component by baking advances smoothly, and since pyrolysis nature is also still better, it can form the inorganic structure, without generating peeling and the crack by baking. As for this ethylene oxide structure or propylene oxide structure, the above-mentioned effectiveness acts, so that polymerization degree is high. However, the structure where polymerization degree exceeds 5000 with the molecular weight of 100 and a photosensitive monomer serves as a low-like solid-state, imitates the fall of a paste fluidity, and is \*\*. When polymerization degree is three or less, the pyrolysis nature at the time of calcinating worsens, and in case it contracts, a crack arises. Therefore, polymerization degree can obtain 4-100 (5000 or less molecular weight), and the structure that has good workability more preferably in the case of 10-30.

[0027] It is the compound in which polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, ethylene oxide addition TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethylene oxide addition sorbitol hexa (meta) acrylate, ethylene oxide addition bisphenol A di(meth)acrylate, etc. are mentioned, and all have ethylene oxide structure as a photosensitive monomer of two or more organic functions concretely. Or the part of the above-mentioned ethylene oxide structure is the compound which is propylene oxide structure. Two or more kinds of these may be mixed.

[0028] Moreover, one or more kinds of following monofunctional photosensitive monomers may be added to the photosensitive monomer of two or more organic

functions in order to adjust viscosity control and a photo-curing condition. It is the compound in which methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, phenol ethylene oxide addition (meta) acrylate, nonyl phenol ethylene oxide addition (meta) acrylate, etc. are mentioned, and all have ethylene oxide structure concretely. Or the part of the above-mentioned ethylene oxide structure is the compound which is propylene oxide structure.

[0029] Moreover, the melting point may add polyethylene glycol about 30 degrees C or less with 1000 or less molecular weight for the purpose of viscosity control or fluid amelioration. Such a polyethylene glycol is a compound conventionally good for unlike the polymer of the amount of macromolecules of a paste, it being usually liquefied at a room temperature, being nonvolatile, and giving the viscosity control and thixotropy nature of a paste. In this case, the addition of the polyethylene glycol which is nonphotosensitivity needs to be range which does not have trouble in the configuration or hardening condition of the pattern which is made to carry out photo-curing of the paste, and forms it.

[0030] As a polymerization initiator, they are diethoxy acetone phenon and 2-hydronalium KISHISHI. - Thioxan ton systems, such as benzophenone systems, such as benzyl ketal systems, such as benzoin ether systems, such as acetophenone systems, such as 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, the isobutyl benzoin ether, and the isopropyl benzoin ether, benzyl dimethyl ketal, and hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, and a benzophenone, and 2-chloro thioxan ton, etc. are used.

[0031] As a solvent, if homogeneity is made to dissolve or distribute a photosensitive monomer, it will not be limited especially. For example, hydrocarbon systems, such as toluene, a xylene tetralin, and a mineral spirit, Alcoholic systems, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and alpha-terpineol, An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, Ester systems, such as ketone systems, such as an isophorone, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, and ethyl acetate, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol

monomethyl ether acetate, Ethylene glycol glycol ether systems, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene glycol ether systems, such as the diethylene-glycol monobutyl ether, diethylene-glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol monoethyl ether acetate, and diethylene glycol monobutyl ether acetate, etc. are mentioned.

[0032] With the inorganic powder used for this invention, the combination, such as a metal, a nonmetal, and a heat-resistant inorganic compound, is mentioned. concrete -- the gold that it is stable in ambient atmospheres, such as temperature and humidity, as a metal powder, and for low-temperature baking (Au), palladium (Pd), silver (Ag), platinum (Pt), and silver/palladium (Ag/Pd) -- there are a tungsten being stable and for elevated-temperature baking (W), nickel (nickel), molybdenum (Mo), molybdenum manganese (Mo-Mn), etc. chemically. Moreover, carbon powder, graphite, etc. are used for a nonmetal. As a heat-resistant inorganic compound, the tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), oxidization in JUUMU ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ), an alumina (aluminum  $2\text{O}_3$ ), borosilicate glass, lead borosilicate glass, etc. are mentioned.

[0033] These mineral constituents are mixed and used independent or if needed. When the inorganic powder itself sinters at the time of baking, it is possible to consider as a mineral constituent by independent [ its ], but when the melting temperature of inorganic powder is high, or when burning temperature cannot be gone up to melting temperature, the inorganic powder of a low-melt point point is mixed and used. Usually, between inorganic powder can be sintered by adding the powder of low melting glass, such as lead borosilicate glass, at several% of the weight of a rate in such a case. The particle size or the configuration of inorganic powder needs to choose them according to the target paste, although there are the shape of a globular shape, fibrous, and a flake, a non-fixed form, etc. variously.

[0034] Moreover, an additive is added if needed. As an additive, a wetting agent, a dispersant, a plasticizer, a defoaming agent, polymerization inhibitor, a

thixotropy grant agent, etc. are used if needed. As an example of a dispersant, a sorbitan fatty acid ester, benzenesulfonic acid, etc. are mentioned, and diphenyl phthalate, a dioctyl phthalate, phthalic-acid dihexyl, dicyclohexyl phthalate, isophthalic acid dimethyl, benzoic-acid scrolling, etc. are mentioned as an example of a plasticizer.

[0035] As the \*\*\*\* approach, a roll mill, a bead mill, an automatic mortar, etc. are used.

[0036] Here, patterning in this invention points out a last process required for molding of the structure, for example, the process which applies a paste to homogeneous membrane, besides pointing out molding in the structure configuration aiming at a paste. Concretely, by the formation approach of the structure of \*\* explained by the Prior art, patterning, a call, and its paste that carried out patterning are shaved off for the process applied on a transferred object, and the target structure is molded. Moreover, by the formation approach of the structure of \*\* explained by the Prior art, both the process applied on a transferred object and the process which presses with an intaglio after that and molds the target structure are called patterning. therefore, as order of a process in the case of forming the structure by the approach of \*\*, using the photosensitive baking paste of a solvent mold To the 1st, < paste with a spreading (patterning) >-> <solvent removal> ->< intaglio on a transferred object the case of press (patterning) >-> <exposure hardening> Where < paste is pressed in the 2nd with a press (patterning) >->< intaglio with an intaglio, without carrying out spreading (patterning) >->< solvent removal on a transferred object, there is a case of solvent removal >-> <exposure hardening>, and both sides fill claim 9.

[0037] <Operation> According to the non-solvent mold photosensitivity baking paste or solvent mold photosensitivity baking paste mentioned above, the viscosity suitable for printing coating or patterning and a paste with easy fluid adjustment can be obtained, without producing peeling and a crack at the time of baking.

[0038]

[Example]

[0039] The non-solvent mold photosensitivity baking paste for forming a dielectric layer below in <the example 1> and the example of manufacture of a dielectric layer are shown.

Low-melt point point lead borosilicate glass powder 75 weight sections ethylene oxide addition TORIMECHI roll Pro pantry acrylate (n= 10) A 10 weight sections methoxy polyethylene-glycol methacrylate (n= 10) 10 weight section benzophenone Three weight sections diphenyl phthalate The presentation of 2 weight sections above was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste.

[0040] Thus, coating of the obtained paste for dielectric layers is carried out by screen-stencil on a glass substrate on the whole surface, and they are ultraviolet rays 1000 mJ/cm<sup>2</sup> It irradiated. Subsequently, it calcinated at 550 degrees C and the dielectric layer was formed on the glass substrate.

[0041] The example of manufacture of the non-solvent mold photosensitivity baking paste for forming a conductive pattern below in <the example 2> and a conductive pattern is shown.

[0042]

The end of silver dust 75 weight sections glass frit Five weight sections polyethylene-glycol (#600) diacrylate Ten weight sections benzophenone Two weight sections diphenyl phthalate The presentation of 2 weight sections above was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste.

[0043] Thus, coating of the obtained paste for conductive patterns is carried out by screen-stencil on a glass substrate, and they are ultraviolet rays 1000 mJ/cm<sup>2</sup> It irradiated. The conductive pattern width of face of the screen version was 100 micrometers. Subsequently, it calcinated at 550 degrees C and the conductive pattern was formed on the glass substrate.

[0044] A presentation and the example of manufacture of the non-solvent mold photosensitivity baking paste for forming the rib of a plasma display below in <the

example 3> are described.

Presentation lead borosilicate glass frit 68 weight sections alumina Twelve weight sections ethylene oxide addition sorbitol hexa acrylate (n= 15) 8 weight section polyethylene-glycol #400 Eight weight sections t-butyl anthraquinone Two weight sections butyl benzyl phthalate The presentation of 2 weight sections above was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity is 10000PS \*\*\*\*\*.

[0045] The prepared paste was set to the screen printer and the rib configuration of a plasma display was patternized. After printing is the patternized substrate with UV aligner 100 mJ/cm<sup>2</sup> It exposed and the paste was fixed on the substrate. The pattern configuration at this time was 20 micrometers in width of face of 100 micrometers, and height. After exposure termination set the substrate to the screen printer again, and printed the paste. After printing was exposed with UV aligner like the 1st layer. This actuation was repeated 10 times and the rib with a height [ of 200 micrometers ] and a width of face of 100 micrometers was formed. Finally it calcinated at 550 degrees C, and considered as the rib substrate of a plasma display.

[0046] A presentation and the example of manufacture of the solvent mold photosensitivity baking paste for forming the rib of a plasma display below in <the example 4> are described.

組成

ホウケイ酸鉛ガラスフリット	7 5重量部
アルミナ	1 5重量部
ポリプロピレングリコールジメタクリレート	
(n = 1 0)	6 重量部
フェノールエチレンオキシド付加	
メタクリレート (n = 1 0)	3 重量部
ベンゾフェノン	1 重量部
エチレングリコールモノブチルエーテル	1 0重量部

The above-mentioned presentation was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity is 1000PS \*\*\*\*\*.

[0047] On the glass substrate in which the electrode which is a transferred object

was formed, the concave which has the slot of the rib configuration (width of face of 30 micrometers, height of 200 micrometers) of a plasma display was formed with the photosensitive dry film. The prepared paste is embedded by screen-stencil in the slot, the excessive paste which is in a concave crowning after removing a solvent at a heat desiccation process is removed, and, subsequently they are 1000 mJ/cm<sup>2</sup> with UV aligner. UV light was irradiated and the paste was stiffened. After exposure termination removed the concave with the developer, and formed the pattern of width of face of 30 micrometers, and a rib configuration with a height of 200 micrometers. Finally it calcinated at 580 degrees C, and considered as the rib substrate of a plasma display.

[0048] A presentation and the example of manufacture of the solvent mold photosensitivity baking paste for forming the rib of a plasma display below in <the example 5> are described.

組成

ホウケイ酸鉛ガラスフリット	73重量部
アルミナ	15重量部
エチレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリアクリレート (n=20)	8重量部
t-ブチルアントラキノン	1重量部
ポリエチレングリコール#400	3重量部
エチレングリコールモノブチルエーテル	5重量部

The above-mentioned presentation was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity is 3000PS \*\*\*\*\*.

[0049] On the glass substrate in which the electrode which is a transferred object about the prepared paste was formed, the coat was carried out so that it might become uniform thickness. Subsequently, the pressure was applied to the paste on a glass substrate for the transparence intaglio (product made of polyester resin) with the reverse pattern of the rib configuration (width of face of 50 micrometers, height of 200 micrometers) of a plasma display with the Taira press machine, without removing a solvent at a heat desiccation process. Then, they are 1000 mJ/cm<sup>2</sup> with both sides of the glass substrate removed from the Taira press machine to UV aligner. UV light was irradiated and the paste was stiffened.

After exposure termination removed the intaglio and formed the pattern of width of face of 50 micrometers, and a rib configuration with a height of 200 micrometers. Finally it calcinated at 580 degrees C, and considered as the rib substrate of a plasma display.

[0050] A presentation and the example of manufacture of the solvent mold photosensitivity baking paste for forming the highly minute rib of a plasma display below in <the example 6> are described.

組成

ホウケイ酸鉛ガラスフリット	6 8重量部
アルミナ	1 5重量部
プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリメタクリレート (n = 1 5)	1 6重量部
t-ブチルアントラキノン	1 重量部
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテルアセテート	1 0重量部

The above-mentioned presentation was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity is 200PS \*\*\*\*\*.

[0051] After embedding the prepared paste by the doctor at an intaglio (product made of silicone resin) with the reverse pattern of the rib configuration (width of face of 30 micrometers, height of 200 micrometers) of a plasma display and removing a solvent at a heat desiccation process, they are 1000 mJ/cm<sup>2</sup> with UV aligner. UV light was irradiated and the paste was stiffened. After exposure termination irradiated UV light with UV aligner from the rear face of the glass substrate which pressurized with the Taira press machine like and was removed from the Taira press machine which air bubbles do not mix on the glass substrate which carried out the coat of the liquefied UV adhesives (principal component: urethane acrylate), and formed the electrode which is a transferred object on the paste filled up into the intaglio with the hardening condition, and stiffened adhesives. Then, the intaglio was removed and the pattern of width of face of 30 micrometers and a rib configuration with a height of 200 micrometers was formed. Finally it calcinated at 580 degrees C, and considered as the rib substrate of a plasma display.

[0052] A presentation and the example of manufacture of the solvent mold photosensitivity baking paste for forming the rib of a plasma display below in <the example 7> are described.

組成

ホウケイ酸鉛ガラスフリット	68重量部
アルミナ	15重量部
エチレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリアクリレート (n=1.5)	16重量部
t-ブチルアントラキノン	1重量部
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテルアセテート	3重量部

The above-mentioned presentation was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity is 2000PS \*\*\*\*\*.

[0053] They are 1000 mJ/cm<sup>2</sup> with UV aligner, without embedding the prepared paste by the doctor at an intaglio (product made of polyester resin) with the reverse pattern of the rib configuration (width of face of 50 micrometers, height of 200 micrometers) of a plasma display, and removing a solvent at a heat desiccation process. UV light was irradiated and the paste was stiffened. After exposure termination were an example 6 and these conditions, on the glass substrate in which the electrode which is a transferred object was formed, they imprinted with adhesives the paste of the hardening condition embedded at the intaglio, removed the intaglio, and formed the pattern of width of face of 50 micrometers, and a rib configuration with a height of 200 micrometers. Finally it calcinated at 580 degrees C, and considered as the rib substrate of a plasma display.

[0054] A presentation and the example of manufacture of the non-solvent mold photosensitivity baking paste for forming the rib of the plasma display at the time of adding a polymer as an example of the <example 1 of comparison> comparison are described.

A presentation lead borosilicate glass frit 68 weight sections alumina Twelve weight sections ethyl cellulose Four weight sections epoxy acrylate Six weight sections butyl methacrylate 6 weight section t-butyl anthraquinone Two weight

sections butyl benzyl phthalate The presentation of 2 weight sections above was fully \*\*\*\*(ed) in the roll mill, and was considered as the paste. Paste viscosity was 1 million PS.

[0055] Although the prepared insulating paste for baking was set on the version of a screen printer and printing of a rib pattern with a width of face of 100 micrometers was tried, the paste was got blocked between the mesh of the screen version, and a paste was not able to be imprinted on the substrate. Moreover, although it was possible to have imprinted and patternized a paste on a substrate when printing of the rib pattern of 300-micrometer width of face was tried, it was the result of the remains of a mesh of the screen version remaining in a pattern front face, and smooth nature being missing.

[0056] Furthermore, with this paste, when the embedding to the intaglio used in the press, the example 6, and example 7 by the intaglio used in the embedding to the concave formed on the glass substrate in the example 4 and the example 5 was tried, air bubbles were generated partially and sufficient restoration or a sufficient press were not made. Moreover, when the rib substrate formed on these conditions was calcinated at 580 degrees C, the crack arose to most ribs.

[0057]

[Effect of the Invention] According to this invention, in formation of the inorganic structures, such as insulator nature which utilized techniques, such as an imprint from the press by the embedding to the concave formed on printing coating techniques, such as screen-stencil, and a transferred object, and the intaglio, and an intaglio, a dielectric, a resistor, and a conductor, smooth nature is high, formation of the high definition structure is possible, and workability can also obtain a good non-solvent mold photosensitivity baking paste or a solvent mold photosensitivity baking paste.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-316456

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/027

5 0 1

G 0 3 F 7/027

5 0 1

C 0 8 F 299/02

C 0 8 F 299/02

C 0 9 D 1/00

C 0 9 D 1/00

1/1/00

171/00

B

G 0 3 F 7/40

5 2 1

G 0 3 F 7/40

5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-33933

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月12日

(31) 優先権主張番号 特願平10-35180

(32) 優先日 平10(1998) 2月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 新井 潤一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 秋本 靖匡

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 無溶剤型感光性焼成ペースト組成物及び溶剤型感光性焼成ペースト組成物および構造体

(57) 【要約】

【課題】スクリーン印刷等の印刷塗工技術や、被転写体上に形成した凹型への埋め込み、凹版によるプレス、凹版からの転写等の技術で絶縁体、誘電体、抵抗体、導電体等の無機構造物を形成するための無溶剤型感光性焼成ペーストまたは溶剤型感光性焼成ペーストであり、良好な平滑性、高精細なパターン化が可能で、作業性が良好なペースト組成物を提供する。

【解決手段】無機粉末、感光性モノマー、光重合開始剤を主成分とした無溶剤型感光性焼成ペースト組成物であり、感光性モノマーが、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100より好ましくは10~30のエチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造を有するものとするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)無機粉末、(B)アクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のエチレンオキシド構造を有する感光性モノマー、(C)光重合開始剤をペースト主成分とする無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物。

【請求項2】(A)無機粉末成分、(B)アクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のエチレンオキシド構造を有する感光性モノマー成分、(C)光重合開始剤、(D)分子量1000以下のポリエチレングリコールを主成分とする無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物。

【請求項3】請求項1または請求項2に記載の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【請求項4】請求項1または請求項2に記載の感光性焼成ペーストにおける感光性モノマー成分が、アクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のプロピレンオキシド構造を有する請求項1または請求項2のいずれかに記載の無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物。

【請求項5】請求項1、請求項2または請求項4に記載の感光性焼成ペーストにおける感光性モノマー成分が、メタクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド構造を有する請求項1、請求項2または請求項4のいずれかに記載の無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物。

【請求項6】請求項1、請求項2、請求項4または請求項5に記載の感光性焼成ペーストに溶剤を添加した、溶剤型の請求項1、請求項2、請求項4または請求項5のいずれかに記載の感光性焼成ペースト組成物。

【請求項7】請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストにおける溶剤添加量が、熱乾燥や減圧による溶剤除去工程が不要な範囲で、溶剤以外のペースト材料100重量部に対して0.01~30重量部である請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペースト。

【請求項8】請求項4または請求項5に記載の無溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【請求項9】請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤を除去し、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【請求項10】請求項7に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤除去工程を施すことなく露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体。

【請求項11】請求項1、請求項2、請求項4、または請求項5に記載の無溶剤型の感光性焼成ペーストをパタ

ーニングした後に、露光硬化させ、その硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体。

【請求項12】請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤を除去し、露光硬化させ、その硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体。

【請求項13】請求項7に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤除去工程を施すことなく露光硬化させ、その硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、焼成により無機構造体を形成するための無溶剤型感光性焼成ペースト及び溶剤型感光性焼成ペーストの組成物に関するものである。更に詳しくは、電子機器などの回路基板、チップコンデンサー、ディスプレイパネル等の製造において、印刷塗工技術を活用した絶縁体、誘電体、抵抗体、導電体等の無機構造物の形成に利用される。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、絶縁体、誘電体、抵抗体、導電体等の無機構造物を得るために、無機粉末と有機成分とを混合したペーストを、スクリーン印刷等の印刷塗工技術を用いて基板等の被転写体上にパターン化し、そのパターンを焼成する方法が行われている。また、構造物の形成方法としては、①スクリーン印刷で直接構造物をパターンニングする方法以外に、②被転写体上にパターンニングしたペースト層を削り取る方法、③被転写体上に形成した凹型にペーストを埋め込むことでパターンニングした後に凹型を除く方法、④被転写体上にパターンニングしたペースト層を凹版でプレスして所定の形状にパターンニングする方法、⑤予めパターンニングしたペースト、例えば凹版に埋め込んだペーストを被転写体上へ転写する方法等がある。

【0003】このような従来の焼成ペーストとして、第一に挙げられるのは、溶剤型で非感光性の焼成ペーストである。このペーストの有機材料としては、バインダー樹脂、溶剤が主成分である。また、必要に応じて添加剤が用いられる場合がある。バインダー樹脂としては、セラミック形成用樹脂として、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂等のポリマーが多く用いられており、溶剤としては、カルビトール系、セロソルブ系溶剤が頻用されている。この両成分は、溶剤型非感光性焼成ペースト中で、溶剤中に樹脂が溶解した状態で存在し、ペーストとしての流動性を付与するものであり、印刷塗工後の熱乾燥工程により溶剤を蒸散させ、バインダー樹脂が無機粉末間及び無機粉末と基板との間を結着し、パターンを形成するものである。

【0004】第二の焼成ペーストとして、上記の溶剤型ペーストに感光性を付与した溶剤型感光性ペーストがあ

る。このペーストの有機材料としては、高分子量のバインダー樹脂、溶剤以外に感光性モノマーと光重合開始剤も主成分として含まれている。この溶剤型感光性焼成ペーストによる構造物の形成方法としては、熱乾燥工程や減圧工程で溶剤を除去させてから、光照射工程で感光性モノマーを重合させ、硬化させるものである。

【0005】第三の焼成ペーストとして、有機材料として、高分子量のバインダー樹脂、感光性モノマー、光重合開始剤を用いた無溶剤型の感光性焼成ペーストも考案されている。この無溶剤型感光性焼成ペーストは、熱乾燥工程に代わり、光照射工程で感光性モノマーを重合することでパターンを形成することができる。この様な無溶剤型感光性焼成ペーストの例として、特開昭54-13591の実施例1が挙げられる。無溶剤型のペーストとは溶剤を添加していないペースト組成であり、熱乾燥工程の必要がないペーストである。ここで溶剤とは、塗工や印刷用の有機溶剤のことであり溶質と反応しない液体で揮発性があり、沸点が300℃以下のものをいう。

【0006】上述した三種の焼成ペーストを生産性や設備面より比較した場合、溶剤型非感光性焼成ペースト、溶剤型感光性焼成ペーストでは、全工程中に占める熱乾燥工程時間が多く、熱乾燥工程が生産スピードを決める場合が多い。更に、長い熱乾燥ベルト炉に要するスペースも必要である。これに対し、無溶剤型感光性焼成ペーストでは、露光照射によりペーストの固着時間を大幅に短縮することができ、熱乾燥工程までの設備スペースを必要としない。この様な理由から、近年では、溶剤を含む焼成ペーストから、無溶剤であり、感光性の焼成ペーストへの移行が望まれている。

【0007】しかし、構造物の形成方法によっては、無溶剤型感光性焼成ペーストよりも溶剤型感光性ペーストの方が有利な場合がある。具体的には、被転写体や凹版との濡れ性を向上させたい場合、微細パターンをスクリーン印刷で形成する、またはペーストを埋め込む凹版が微細であるために低粘度のペーストが要求される場合等である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の無溶剤型感光性焼成ペースト、溶剤型感光性焼成ペーストにおいての問題点も指摘されている。第一に、感光性材料を用いたペーストの場合、焼成時の欠陥を生じ易い点が指摘されている。具体的に、焼成により、有機材料が燃焼する際に、パターンの剥がれや亀裂が生じるものである。これは、露光工程時に残った未反応の感光性材料が、焼成時の熱により重合し、その際の収縮により剥がれ、亀裂が生じるものと考えられる。

【0009】更に、無溶剤型感光性焼成ペーストの場合では、無溶剤であるが故に、ペーストの流動性を付与する材料としては、溶剤に代わり、有機材料に依らなければならない。この有機材料とは、感光性材料と高分子量

のバインダー樹脂であり、溶剤が加熱蒸散する溶剤型のペーストと異なり、流動性を付与するのに必要な有機材料がそのままパターンとして残留する。従って、溶剤型と比較して、パターン中に多分の有機材料が残留することも、焼成時の剥がれ、亀裂を導く原因と考えられる。

【0010】第二に、ペーストの流動性に関する問題である。上述した様に、無溶剤型感光性焼成ペーストの場合、ペーストを印刷塗工するために必要な粘度や流動性を、感光性材料とバインダー樹脂の有機材料に依らなければならない。この時、従来ペーストのバインダー樹脂は何れも高分子量のポリマーで、分子量10万以上の固体状のものが用いられている。このため、バインダー樹脂のペーストへの溶解、分散が困難であり、ペースト粘度が高くなる。その結果、ペーストの流動性は低く、スクリーン印刷等でパターン形成をする場合、被転写体への転写幅は、せいぜい数百 $\mu\text{m}$ のパターン幅が限界であり、100 $\mu\text{m}$ 以下のパターン幅の転写は困難であった。また、数百 $\mu\text{m}$ のパターン、又は被転写体上の全面に塗工する場合でも、ペーストの流動性が低い故に、パターンのレベリング性に欠ける問題点がある、更には、スクリーン版のメッシュにペーストが詰まる等の作業性の問題も指摘されている。

【0011】また、溶剤型感光性焼成ペーストにおいても同様に、高分子量のポリマーであるバインダー樹脂が、ペーストの高粘度化を導き、微細な凹型への埋め込み等を妨げている。

【0012】本発明は、上述の問題点を改良するもので、スクリーン印刷等の印刷塗工技術や、その他の構造物形成方法を活用した絶縁体、誘電体、抵抗体、導電体等の無機構造物の形成において、良好な平滑性、高精細なパターンの形成が可能であり、更には作業性を向上する無溶剤型感光性焼成ペースト及び溶剤型感光性焼成ペーストの提供を目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の第1の発明の無溶剤型感光性焼成ペーストは、(A)無機粉末、(B)アクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のエチレンオキシド構造を有する感光性モノマー、(C)光重合開始剤をペースト主成分とするペースト組成物としたものである。

【0014】また、本発明の第2の発明の無溶剤型感光性焼成ペーストは、(A)無機粉末、(B)アクリロイル基を有し、且つ重合度(n)が4~100、より好ましくは10~30のエチレンオキシド構造を有する感光性モノマー成分、(C)光重合開始剤、(D)分子量1000以下のポリエチレングリコールを主成分とする無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物としたものである。

【0015】また、本発明の第3の発明は、請求項1または請求項2に記載の感光性焼成ペーストをパターンニ

グした後に、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0016】また、本発明の第4の発明は、請求項1または請求項2に記載の感光性焼成ペーストにおける感光性モノマー成分が、アクリロイル基を有し、且つ重合度（ $n$ ）が4～100、より好ましくは10～30のプロピレンオキシド構造を有する無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物としたものである。

【0017】また、本発明の第5の発明は、請求項1、請求項2または請求項4に記載の感光性焼成ペーストにおける感光性モノマー成分が、メタクリロイル基を有し、且つ重合度（ $n$ ）が4～100、より好ましくは10～30のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド構造を有する無溶剤型の感光性焼成ペースト組成物としたものである。

【0018】また、本発明の第6の発明は、請求項1、請求項2、請求項4または請求項5に記載の感光性焼成ペーストに、溶剤を添加した溶剤型の感光性焼成ペースト組成物としたものである。

【0019】また、本発明の第7の発明は、請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストにおける溶剤添加量が、熱乾燥や減圧による溶剤除去工程が不要な範囲で、溶剤以外のペースト材料100重量部に対して0.01～30重量部である溶剤型の感光性焼成ペーストとしたものである。

【0020】また、本発明の第8の発明は、請求項4、請求項5に記載の無溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0021】また、本発明の第9の発明は、請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤を除去し、露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0022】また、本発明の第10の発明は、請求項7に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤除去工程を施すことなく露光硬化させ、その硬化物を焼成することで形成される構造体である。

【0023】また、本発明の第11の発明は、請求項1、請求項2、請求項4、または請求項5に記載の無溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、露光硬化させ、その硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体である。

【0024】また、本発明の第12の発明は、請求項6に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤を除去し、露光硬化させ、その硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体である。

【0025】また、本発明の第13の発明は、請求項7に記載の溶剤型の感光性焼成ペーストをパターンニングした後に、溶剤除去工程を施すことなく露光硬化させ、そ

の硬化物を被転写体に転写させた後に焼成することで形成される構造体である。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明に用いる感光性モノマーは、光重合開始剤の作用によりラジカル重合反応を進行する化合物であり、アクリロイル基またはメタクリロイル基を分子内に有し、且つ重合度（ $n$ ）が4～100、より好ましくは10～30のエチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造を有する化合物である。光照射と光重合開始剤の作用により、ラジカル重合反応が前記の反応基が重合して重合体を形成する。この様な、エチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造は、光照射や熱重合によりラジカル重合反応が進行する際、収縮を緩和し、更に熱分解性も良好であるため、焼成による有機成分の燃焼がスムーズに進行し、焼成による剥がれや亀裂を発生させることなく無機構造物を形成することができる。このエチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造は、重合度が高いほど上記の効果が作用する。しかしながら、重合度が100、感光性モノマーの分子量で5000、を越える構造は、口ウ状固体となり、ペースト流動性の低下をまねく。重合度が3以下の場合、焼成する際の熱分解性が悪くなり、収縮する際に亀裂が生じる。従って、重合度が4～100（分子量5000以下）、より好ましくは、10～30の場合に、良好な作業性を有する構造物を得ることができる。

【0027】具体的に、2官能以上の感光性モノマーとしては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ソルビールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、何れもエチレンオキシド構造をもつ化合物である。または、上記のエチレンオキシド構造の部分がプロピレンオキシド構造である化合物である。これらは、2種類以上混合してもよい。

【0028】また、粘度調整や光硬化状態を調節する目的で、2官能以上の感光性モノマーに、以下の様な単官能の感光性モノマーを1種類以上添加しても良い。具体的に、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド付加（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド付加（メタ）アクリレート等が挙げられ、何れもエチレンオキシド構造をもつ化合物である。または、上記のエチレンオキシド構造の部分がプロピレンオキシド構造である化合物である。

【0029】また、粘度調整や流動性改良の目的で、分子量1000以下で、融点が約30℃以下のポリエチレングリコールを添加しても良い。この様なポリエチレングリコールは、従来ペーストの高分子量のポリマーと異なり、通常、室温で液状であり、不揮発性でペーストの

粘度調整やチキソトロピー性を付与するには良好な化合物である。この場合、非感光性であるポリエチレングリコールの添加量は、ペーストを光硬化させて形成するパターンの形状や硬化状態に支障の無い範囲である必要がある。

【0030】重合開始剤としては、ジエトキシアセトンフェノン、2-ヒドロキシシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどのアセトフェノン系、イソブチルベンゾインエーテル、イソプロピルベンゾインエーテルなどのベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのベンジルケタール系、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン系などを用いる。

【0031】溶剤としては、感光性モノマーを均一に溶解または分散させるものであれば、特に限定されない。例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、ミネラルスピリット等の炭化水素系、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 $\alpha$ -テルピネオール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル等のエステル系、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールグリコールエーテル系、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のジエチレングリコールエーテル系等が挙げられる。

【0032】本発明に用いる無機粉末とは、金属、非金属、耐熱性無機化合物等およびその組み合わせが挙げられる。具体的に、金属粉としては、温度や湿度などの雰囲気安定で低温焼成用の金(Au)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、白金(Pt)、銀/パラジウム(Ag/Pd)、化学的に安定で高温焼成用のタングステン(W)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、モリブデン・マンガニウム(Mo-Mn)などがある。また、非金属には、カーボン粉末、グラファイト等も用いられる。耐熱性無機化合物としては、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸鉛ガラス等が挙げられる。

【0033】これらの無機成分は、単独もしくは必要に応じて混合して用いる。焼成時に無機粉末自体が焼結す

る場合は、それ単独で無機成分とすることが可能であるが、無機粉末の熔融温度が高い場合、もしくは焼成温度を熔融温度まで上昇できない場合等は、低融点の無機粉末を混合して用いる。通常、このような場合はホウケイ酸鉛ガラス等の低融点ガラスの粉末を数重量%の割合で添加することで無機粉末間を焼結することができる。無機粉末の粒径または形状は、球状、繊維状、フレーク状、無定型等種々あるが、目的のペーストに応じて選択する必要がある。

【0034】また、必要に応じて添加剤を添加する。添加剤としては、湿潤剤、分散剤、可塑剤、消泡剤、重合禁止剤、チキソトロピー付与剤などを必要に応じて用いる。分散剤の例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ベンゼンスルホン酸等が、可塑剤の例としては、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、イソフタル酸ジメチル、安息香酸スクロール等が挙げられる。

【0035】混連方法としては、ロールミル、ビーズミル、自動乳鉢などを用いる。

【0036】ここで、本発明におけるパターンニングとは、ペーストを目的とする構造物形状に造形することを指す以外に、構造物の造形に必要な前工程、例えば、ペーストを均一膜に塗布する工程をも指すものである。具体的に、従来の技術で説明した<sup>2</sup>の構造物の形成方法では、被転写体上に塗布する工程をパターンニングと呼び、そのパターンニングしたペーストを削り取って目的とする構造物を造形するものである。また、従来の技術で説明した<sup>3</sup>の構造物の形成方法では、被転写体上に塗布する工程と、その後に凹版でプレスして目的とする構造物を造形する工程の両方をパターンニングと呼ぶ。従って、溶剤型の感光性焼成ペーストを用いて、<sup>4</sup>の方法で構造物を形成する場合の工程順としては、第1に、＜ペーストを被転写体上に塗布（パターンニング）＞→＜溶剤除去＞→＜凹版でプレス（パターンニング）＞→＜露光硬化＞の場合が、第2に、＜ペーストを被転写体上に塗布（パターンニング）＞→＜溶剤除去せずに凹版でプレス（パターンニング）＞→＜凹版でプレスした状態で溶剤除去＞→＜露光硬化＞の場合があり、双方ともに請求項9を満たすものである。

【0037】＜作用＞上述した無溶剤型感光性焼成ペーストまたは溶剤型感光性焼成ペーストによれば、焼成時に剥がれや亀裂を生じることなく、印刷塗工またはパターンニングに適した粘度、流動性の調整が容易なペーストを得ることができる。

【0038】

【実施例】

【0039】＜実施例1＞以下に誘電体層を形成するための無溶剤型感光性焼成ペースト及び誘電体層の製造例を示す。

低融点ホウケイ酸鉛ガラス粉末	75重量部
エチレンオキシド付加トリメチロール	
プロパントリアクリレート (n=10)	10重量部
メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート (n=10)	10重量部
ベンゾフェノン	3重量部
フタル酸ジフェニル	2重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。

【0040】この様にして得られた誘電体層用のペーストをガラス基板上にスクリーン印刷で全面に塗工し、紫外線を1000mJ/cm<sup>2</sup>照射した。次いで550℃

銀粉末	75重量部
ガラスフリット	5重量部
ポリエチレングリコール (#600) ジアクリレート	10重量部
ベンゾフェノン	2重量部
フタル酸ジフェニル	2重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。

【0043】この様にして得られた導電性パターン用のペーストをガラス基板上にスクリーン印刷で塗工し、紫外線を1000mJ/cm<sup>2</sup>照射した。スクリーン版の導電性パターン幅は100μmであった。次いで550

組成	
ホウケイ酸鉛ガラスフリット	68重量部
アルミナ	12重量部
エチレンオキシド付加ソルビトールヘキサアクリレート (n=15)	8重量部
ポリエチレングリコール #400	8重量部
トープチルアントラキノン	2重量部
ブチルベンジルフタレート	2重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、10000PSであった。

【0045】調製したペーストを、スクリーン印刷機にセットし、プラズマディスプレイのリブ形状をパターン化した。印刷後は、パターン化した基板をUV露光装置で100mJ/cm<sup>2</sup>露光し、ペーストを基板上に固着した。この時の、パターン形状は、幅100μm、高さ20μmであった。露光終了後は、基板を再度スクリーン印刷機にセットし、ペーストを印刷した。印刷後は、1層目と同様にUV露光装置で露光した。この操作を10回繰り返して、高さ200μm、幅100μmのリブを形成した。最後に550℃で焼成して、プラズマディスプレイのリブ基板とした。

【0046】<実施例4>以下にプラズマディスプレイのリブを形成するための溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

で焼成して、ガラス基板上に誘電体層を形成した。

【0041】<実施例2>以下に導電性パターンを形成するための無溶剤型感光性焼成ペースト及び導電性パターンの製造例を示す。

【0042】	
	75重量部
	5重量部
	10重量部
	2重量部
	2重量部

℃で焼成して、ガラス基板上に導電性パターンを形成した。

【0044】<実施例3>以下にプラズマディスプレイのリブを形成するための無溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

組成	
ホウケイ酸鉛ガラスフリット	75重量部
アルミナ	15重量部
ポリプロピレングリコールジメタクリレート (n=10)	6重量部
フェノールエチレンオキシド付加	
メタクリレート (n=10)	3重量部
ベンゾフェノン	1重量部
エチレングリコールモノブチルエーテル	10重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、1000PSであった。

【0047】被転写体である電極を形成したガラス基板上に、プラズマディスプレイのリブ形状(幅30μm、高さ200μm)の溝を有する凹型を、感光性ドライフィルムで形成した。その溝に、調合したペーストをスクリーン印刷で埋め込み、熱乾燥工程で溶剤を除去した後に、凹型の頂部にある余分なペーストを除き、次いでUV露光装置で1000mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を照射してペーストを硬化させた。露光終了後は、凹型を現像液で除去して幅30μm、高さ200μmのリブ形状のパタ

ーンを形成した。最後に580℃で焼成して、プラズマディスプレイのリブ基板とした。

【0048】＜実施例5＞以下にプラズマディスプレイのリブを形成するための溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

#### 組成

ハウケイ酸鉛ガラスフリット	73重量部
アルミナ	15重量部
エチレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリアクリレート (n=20)	8重量部
t-ブチルアントラキノン	1重量部
ポリエチレングリコール#400	3重量部
エチレングリコールモノブチルエーテル	5重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、3000PSであった。

【0049】調製したペーストを、被転写体である電極を形成したガラス基板上に、均一な膜厚となる様にコートした。次いで、熱乾燥工程で溶剤を除去することなく、プラズマディスプレイのリブ形状(幅50μm、高さ200μm)の逆パターンを有した透明凹版(ポリエステル樹脂製)を、ガラス基板上のペーストに平プレス機で圧力を加えた。その後、平プレス機から外したガラス基板の両面から、UV露光装置で1000mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を照射してペーストを硬化させた。露光終了後は、凹版を外して幅50μm、高さ200μmのリブ形状のパターンを形成した。最後に580℃で焼成して、プラズマディスプレイのリブ基板とした。

【0050】＜実施例6＞以下にプラズマディスプレイの高精細リブを形成するための溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

#### 組成

ハウケイ酸鉛ガラスフリット	68重量部
アルミナ	15重量部
プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリメタクリレート (n=15)	16重量部
t-ブチルアントラキノン	1重量部
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテルアセテート	10重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、200PSであった。

【0051】調製したペーストを、プラズマディスプレイのリブ形状(幅30μm、高さ200μm)の逆パターンを有した凹版(シリコン樹脂製)にドクターで埋め込み、熱乾燥工程で溶剤を除去した後に、UV露光装置で1000mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を照射してペーストを硬化させた。露光終了後は、凹版に硬化状態で充填されたペースト上に液状のUV接着剤(主成分：ウレタンアクリレート)をコートし、被転写体である電極を形成したガラス基板上に、気泡が混入しない様に平プレス機で加圧し、平プレス機から外したガラス基板の裏面から

UV露光装置でUV光を照射して接着剤を硬化させた。その後、凹版を外して幅30μm、高さ200μmのリブ形状のパターンを形成した。最後に580℃で焼成して、プラズマディスプレイのリブ基板とした。

【0052】＜実施例7＞以下にプラズマディスプレイのリブを形成するための溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

#### 組成

ハウケイ酸鉛ガラスフリット	68重量部
アルミナ	15重量部
エチレンオキシド付加トリメチロールプロパン	
トリアクリレート (n=15)	16重量部
t-ブチルアントラキノン	1重量部
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテルアセテート	3重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、2000PSであった。

【0053】調製したペーストを、プラズマディスプレイのリブ形状(幅50μm、高さ200μm)の逆パターンを有した凹版(ポリエステル樹脂製)にドクターで埋め込み、熱乾燥工程で溶剤を除去することなく、UV露光装置で1000mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を照射してペーストを硬化させた。露光終了後は実施例6と同条件で、被転写体である電極を形成したガラス基板上に、凹版に埋め込んだ硬化状態のペーストを接着剤で転写し、凹版を外して幅50μm、高さ200μmのリブ形状のパターンを形成した。最後に580℃で焼成して、プラズマディスプレイのリブ基板とした。

【0054】＜比較例1＞比較例としてポリマーを添加した場合のプラズマディスプレイのリブを形成するための無溶剤型感光性焼成ペーストの組成及び製造例を述べる。

#### 組成

ハウケイ酸鉛ガラスフリット	68重量部
アルミナ	12重量部
エチルセルロース	4重量部
エポキシアクリレート	6重量部
ブチルメタクリレート	6重量部
t-ブチルアントラキノン	2重量部
ブチルベンジルフタレート	2重量部

上記の組成を、ロールミルにて十分に混連し、ペーストとした。ペースト粘度は、1000000PSであった。

【0055】調製した焼成用絶縁性ペーストを、スクリーン印刷機の版上にセットし、幅100μmのリブパターンの印刷を試みたが、スクリーン版のメッシュ間にペーストが詰まり、ペーストを基板上に転写することはできなかった。また、300μm幅のリブパターンの印刷を試みたところ、基板上にペーストを転写し、パターン化することは可能であったが、パターン表面にスクリー

ン版のメッシュ跡が残り、平滑性に欠ける結果であった。

【 0 0 5 6 】更に、このペーストで、実施例 4 でガラス基板上に形成した凹型への埋め込み、実施例 5 で用いた凹版によるプレス、実施例 6 と実施例 7 で用いた凹版への埋め込みを試みたところ、部分的に気泡が発生し、十分な充填やプレスができなかった。また、これらの条件で形成したリブ基板を 5 8 0 ℃で焼成したところ、リブの大半に亀裂が生じた。

#### 【 0 0 5 7 】

【発明の効果】本発明によれば、スクリーン印刷等の印刷塗工技術、被転写体上に形成した凹型への埋め込み、凹版によるプレス、凹版からの転写等の技術を活用した絶縁体性、誘電体、抵抗体、導電体等の無機構造体の形成において、平滑性が高く、高精細な構造体の形成が可能であり、作業性も良好な無溶剤型感光性焼成ペーストまたは溶剤型感光性焼成ペーストを得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 J 11/02

識別記号

F I

H 0 1 J 11/02

B